

## 专题 8: 地球深部物质物理化学属性和深部过程

## 含水林伍德石红外光谱的理论计算

张飞武<sup>1\*</sup>, 余天成<sup>1,2</sup>, 蒋佳俊<sup>1</sup>

1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 数理学院, 苏州科技大学, 苏州 215009

地球内部, 水主要以结构水(羟基)的形式存在于地幔名义上无水矿物(nominally anhydrous minerals, NAMs)中(Bell and Rossman, 1992)。其中位于 410~660km 的地幔过渡带是地球内部最重要的储水层, 最大储水能力可以达到 3wt.% (Inoue et al., 2010; Keppler et al., 2000)。林伍德石是过渡带的主要矿物。前人 (Kohlstedt et al., 1996) 采用水热退火法研究表明林伍德石可以储存约 2.7wt.%的水。这些水会极大地影响林伍德石的物理和化学性质, 包括弹性性质、热膨胀以及电导率等 (Huang and Karato, 2005; Inoue et al., 1998; Jacobsen et al., 2004)。因此, 林伍德石含水机制的研究对于理解转换带的物理化学环境有着重要的意义。

红外光谱测量是研究名义上无水矿物中结构水的有效手段。Pérez et al. (2006)通过高压实验测量了 0~30GPa 下人工合成的含水量为 1.7wt.%的林伍德石的红外吸收谱, 发现林伍德石在 2200-4000 $\text{cm}^{-1}$  范围内具有一个非常宽的吸收峰, 其中最主要的位置是在 3150 $\text{cm}^{-1}$ , 其次在 2450 $\text{cm}^{-1}$  处具有一个小型的双峰, 在 3800 $\text{cm}^{-1}$  处也呈现出一个吸收峰。随着压力升高, 由于林伍德石的相变导致红外吸收峰逐渐消失。Purevjav et al. (2015)用氢同位素实验测量了 1300 $^{\circ}\text{C}$  和 18GPa 下的林伍德石粉末, 发现在此温压条件下氘主要是通过 Mg/Fe 空位机制进入林伍德石晶格, 而 Si 位置却没有明显的氢同位素痕迹。Panero et al. (2013)通过红外光谱分析研究认为: Mg 空位机制中 OH 的红外吸收峰可能位于 3100、3270 以及 2654 $\text{cm}^{-1}$ ; Si 空位机制处于 3640 $\text{cm}^{-1}$ ; 反位机制处于 2800 $\text{cm}^{-1}$ 。杨等(2014)通过高温高压实验研究认为在 25 $^{\circ}\text{C}$ 时, 随着压力升高林伍德石中 OH 的吸收峰(3150 $\text{cm}^{-1}$  主峰处)会朝向低频方向移动; 在 18.4GPa 下发现温度的变化对含水林伍德石红外光谱影响比较微弱。

我们尝试使用了晶格动力学理论计算方法分别模拟了含水量为 0.2wt.%、1.6wt.% 和 3.3 wt.% 的林伍德石体系在 0.1~20GPa 和 300~2000K 温压条件下的红外吸收谱。通过设计 Mg 空位含水机制 [ $V_{\text{Mg}}'' + 2H^+$ ]、Si 空位含水机制 [ $V_{\text{Si}}'''' + 4H^+$ ] 和 Mg-Si 反位含水机制 [ $Mg_{\text{Si}}'' + 2H^+$ ] 的红外吸收谱, 我们发现,  $V_{\text{Mg}}'' + 2H^+$  含水机制在实验考虑的温压条件下的红外吸收谱均形成主峰。我们还发现相比另外两种机制, 反位机制  $Mg_{\text{Si}}'' + 2H^+$  最不稳定, 并且在 0.2 wt.% 下红外光谱十分微弱。 $V_{\text{Mg}}'' + 2H^+$  机制下的 OH 红外频率对于温压变化的敏感程度明显要高于另外两种机制: 在相同压力条件下峰值位置会随着温度的升高而朝向高频方向移动, 并且在低压下这种变化趋势会愈发明显; 在相同温度条件下峰值位置随压力升高会朝向低频方向移动, 并且在高温下这种变化越加明显。随着压力增加,  $V_{\text{Mg}}'' + 2H^+$  和  $V_{\text{Si}}'''' + 4H^+$  含水机制的红外吸收谱频率的温度效应逐渐减弱, 这与高温高压实验中发现的 18.4GPa 下温度变化对含水林伍德石红外光谱的影响不明显的结论基本一致。不同于 Mg 空位机制 [ $V_{\text{Mg}}'' + 2H^+$ ], Si 空位机制 [ $V_{\text{Si}}'''' + 4H^+$ ] 表现出独特的稳定性, 即峰值所处的频率位置随温压变化均不太明显。Mg 空位机制所对应的吸

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 41773057)

\*第一作者简介: 张飞武(1980-), 男, 研究员, 研究方向: 理论地球化学和矿物物理计算. E-mail: zhangfeiwu@vip.gyig.ac.cn

收峰位置随温压变化所表现出的变化规律与实验中测得的含水林伍德石的红外吸收主峰 ( $3150\text{cm}^{-1}$ ) 变化规律一致, 我们推断该主峰 ( $3150\text{cm}^{-1}$ ) 对应于 Mg 空位含水机制, 而实验测量的随温压变化相对比较稳定的  $3600\sim 3700\text{cm}^{-1}$  的峰值对应于 Si 空位含水机制。